

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-164437

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

室内整理番号

④公開 平成1年(1989)6月28日

B	01	J	21/10
			23/08
			23/10
			23/34
			23/74
C	07	B	61/00
C	07	C	41/03
			43/11
			69/02

3 1 1  
3 0 0

**Z-8017-4G**  
**Z-8017-4G**  
**Z-8017-4G**  
**Z-8017-4G**  
**Z-8017-4G**

**7419-4H**

8018-4H審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称      アルコキシル化用触媒

④特 關 昭63-242489

出願 昭63(1988)9月29日

優先權主張 ③昭62(1987)9月29日③日本(JP)①特願 昭62-242499

②発	明者	中村弘史	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
③発	明者	中本祐市	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
③発	明者	藤森祐治	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
④出	願人	ライオン株式会社	東京都墨田区本所1丁目3番7号	
④代	理人	弁理士 鈴江 武彦	外2名	

**明 細 表**

1. 発明の名称

アルコキシル化用触媒

## 2. 特許請求の範囲

Al<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、In<sup>3+</sup>、Tl<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、及びMn<sup>2+</sup>からなる群から選ばれた金属イオンの一種又はそれ以上が添加された酸化マグネシウムからなる、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキシドとを反応させるためのアルコキシル化用触媒。

### 3. 発明の詳細な説明

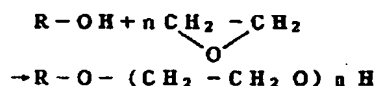
【産業上の利用分野】

本発明は、アルコキシ化用触媒に係り、特に、酸化マグネシウムを主成分とするアルコキシ化用触媒に関する。

〔従来の技術〕

アルコールやフェノール等の活性水素を有する有機化合物のアルキレンオキシサイド付加物は、例えば溶剤、界面活性剤及び種々の化学品の中間体としての用途を有する価値ある化合物である。

そのようなアルキレンオキシサイド付加物を得るためのアルコキシル化反応は、従来、酸又はアルカリからなる触媒の存在下で、次の式に基づき行われていた。



上記反応に従来用いられていた触媒としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム等のアルカリ金属の可溶性・強塩基性化合物、ホウ素、スズ、亜鉛、アンチモン、鉄、ニッケル、アルミニウム等の金属のハロゲン化物、硫酸及びリン酸等の酸、マグネシウム、亜鉛、カルシウム等の金属のリン酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、シュウ酸塩、カルボン酸塩及び酢酸塩等がある。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの触媒にはいずれも欠点がある。即ち、ルイス酸やフリーデルクラフツ触媒のような酸触媒は、アルキレンオキサイドの付加モル数

が増加すると、副反応を生じ、多量のジオキサン、ジオキソラン又はポリアルキレングリコールのような不所望の副生成物が生成する。また、金属に対する腐蝕性が強いなど、工業用触媒として不利な性質を多く有する。苛性カリや苛性ソーダのような強塩基性触媒では、付加モル分布の広いものしか得られない。米国特許第4,210,764号、同第4,223,164号、同第4,239,917号、及び同第4,302,613号に記載のアルキル土類金属の可溶性・塩基性化合物からなる触媒によると、従来の強アルカリ触媒より付加モル分布は狭くなるが、酸触媒に比べるとまだかなり広い。

従って、本発明の目的は、アルキレンオサイド付加モル数分布の非常に狭いアルキレンオサイド付加物を、少ない未反応及び副生成物の生成で得ることを可能とするアルコキシ化用触媒を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明によると、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、

$Tl^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、及び $Mn^{3+}$ からなる群から選ばれた金属イオンの一種又はそれ以上が添加された酸化マグネシウムからなる、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとを反応させるためのアルコキシ化用触媒が提供される。

本発明のアルコキシ化用触媒によると、アルコールやフェノール等の活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとの付加重合反応が、少ない未反応及び副生成物の生成で行われ、且つ、アルキレンオサイド付加モル分布の非常に狭いアルキレンオサイド付加物が得られる。

本発明の触媒は、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとの付加重合反応によりアルキレンオキサイド付加物を得るための触媒として、非常に有用である。

本発明に用いられる活性水素を有する有機化合物としては、アルコキシ化され得るものならばどのようなものでもよいが、アルコール類、フェノール類、ポリオール類、カルボン酸類、チオー

ル類、アミン類、及びこれらの2種以上の混合物が好適に用いられる。

本発明に用いられるアルキレンオキサイドとしては、活性水素を有する有機化合物と反応して付加物を生成し得るものならばどのようなものでもよいが、炭素数2~8の、隣接する炭素がエポキシ化されたものが好ましい。特に好ましいアルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、又は両者の混合物である。

本発明の触媒において、酸化マグネシウムに添加される $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、又は $Mn^{3+}$ の量は、触媒量の0.1~30重量%が好ましく、0.5~20重量%がより好ましい。

本発明の触媒の製造方法は特に制限されないが、多元系複合酸化物の調製法として公知の方法により製造することが出来る。例えば、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、又は $Mn^{3+}$ を含有する硝酸塩水溶液又は硫酸塩水溶液を純度99%以上の酸化マグネ

シウムに含浸させた後、窒素気流中で又は真空中で400~1000℃、好ましくは500~800℃で焼成する方法（含浸法）、又は硝酸マグネシウムと上述の各金属の硝酸塩を所定の割合で混合し、これの水溶液を形成した後、水酸化物又は複合酸化物の水和物を共沈せしめ、濾過、洗浄及び乾燥した後、含浸法と同様に焼成する方法（共沈法）、及び一般式 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ で示される層状化合物（ハイドロタルサイト）又は一般式中の金属イオン $Al^{3+}$ を、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、又は $La^{3+}$ で置換した化合物を上記の含浸法と同様の条件で焼成することにより複合酸化物とする方法により製造することが出来る。

アルコール類としては、炭素数2~30の直鎖又は側鎖の一般又は二級アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数6~24の一般アルコールがよい。これらアルコールは単独で用いられるだけでなく、2種以上の混合物として用いることも

出来る。代表的なアルコール類としては、*n*-オクタノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール及び*n*-オクタデカノールのような直鎖一級アルコール、5-エチルノナノール-2、2, 5, 8-トリメチルノナノール-4、2-メチル-7-エチルウンデカノール-4及び3, 9-ジエチルトリデカノール-6のような側鎖二級アルコール、炭素数8~22の側鎖一級オキソアルコール、DOBADOL-23(商品名、C12/C13=45/55の混合物、直鎖率：約80%、三菱油化社製)、DIADOL-13(商品名、C18、直鎖率：約50%、三菱化成社製)、NEODOL-23(商品名、C12/C13=45/55の混合物、直鎖率：約80%、シェル社製)等が挙げられる。

#### 【作用】

本発明の触媒を用いるアルコキシ化反応は、通常の操作手順及び反応条件の下で容易に行なうことが出来る。反応温度は、好ましくは80~230℃、より好ましくは120~180℃、最

#### 【効果】

本発明のアルコキシ化用触媒によると、アルコールやフェノール等の活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとの付加重合反応が、少ない未反応及び副生成物の生成で行われ、且つ、アルキレンオキサイド付加モル分布の非常に狭いアルキレンオキサイド付加物が得られる。

#### 【実施例】

以下に本発明の実施例と比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。

##### 実施例1

1%硝酸アルミニウム水溶液500gに酸化マグネシウム(MgO)粉末(純度99%)20gを加え、充分攪拌した後、蒸発乾固した。次いで110℃で一晩乾燥した後、粉砕し、窒素気流中で徐々に昇温して、600℃で2時間加熱処理して触媒を得た。この触媒中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は、3重量%であった。

次に、オートクレーブ中に水分含量100ppmのラウリルアルコール120g及び上述の

も好ましくは120~160℃である。反応温度が低過ぎると反応速度が遅く、高過ぎると生成物が分解してしまう。圧力は、反応温度にもよるが、好ましくは0~20atm、より好ましくは2~8atmである。

触媒の使用量は、反応に供されるアルキレンオキサイドとアルコール等とのモル比によっても変わるが、通常はアルコール等の量の0.1~20重量%が好ましく、0.5~6重量%がより好ましい。

本発明の触媒を用いたアルコキシ化反応は、例えばオートクレーブ中にアルコールと触媒とを仕込み、窒素雰囲気中で、所定の温度・圧力条件下でアルキレンオキサイドを導入して反応させた後、冷却し、触媒を遠隔することにより行なうことが出来る。

本発明の触媒を用いて得た生成物は本質的に中性であり、従って、従来の触媒を用いた場合のように酸やアルカリの添加により生成物を中和する必要はない。

触媒2.5gを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら昇温した。次いで、温度を160℃、圧力を3atmに維持しつつ、エチレンオキサイド(EO)84gを導入し、約2.0時間反応させた。次に、70℃に冷却し、触媒を遠隔した。

このようにして得られたエトキシレートのEO平均付加モル数は、3.0であった。このエトキシレートのEO付加モル分布を液体クロマトグラフィ法により求めたところ、第1図の曲線Aに示す結果を得た。第1図において、縦軸はエトキシレートの重量に対する各エトキシレート成分の重量%を示し、横軸はEO付加モル数を示す。なお、曲線Bは、後述の比較例2に示すように、従来のNaOH触媒を用いて得たエトキシレートのEO付加モル分布を示す。

曲線Aと曲線Bの比較から明らかなように、本発明の触媒を用いて得たエトキシレートは、従来の触媒を用いて得たエトキシレートに比べ、非常に狭いEO付加モル分布を示すことがわかる。

未反応のアルコールは5.2重量%、副生成物のポリエチレングリコールは0.1重量%と、いずれも非常に少なかった。

#### 実施例2

触媒量を5gとし、反応温度を180℃としたことを除いて、実施例1と同様にして反応を行なった。

このようにして得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数、未反応アルコールの量、及び副生成物であるポリエチレングリコールの量を、実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ5.7、0.1重量%、1重量%であった。また、エトキシレートのEO付加モル分布は、第2図に示すように、本発明の触媒を用いて得たエトキシレートは、従来の触媒を用いて得たエトキシレートに比べ、非常に狭いことがわかる。なお、第2図において、曲線Cは本実施例で得たエトキシレートのEO付加モル分布を示し、曲線Dは後述の比較例2に示すように従来のNaOH触媒を用いて得たエトキシレートのEO付加モル分布を示す。

の量は、3重量%であった。

この触媒5gを用い、EO量を67g、反応時間を6時間としたことを除き、実施例1と同様にして反応を行なった。

こうして得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数及び未反応アルコールの量を、実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ2.4、および11.3重量%であった。また、エトキシレートのEO付加モル分布は、第3図の曲線Fに示すように、狭いものであった。

#### 比較例1

MgOの粉末(純度99%)20gのみを、実施例1と同様にして窒素気流中で加熱処理したものを触媒として用い、実施例1と同様にして反応を行なったところ、触媒としての活性は、全く示さなかった。

#### 比較例2

オートクレーブ中にラウリルアルコール376g及び苛性ソーダ0.2g(0.05重量%/ラウリルアルコール)を仕込み、オートクレーブ内

#### 実施例3

1%硝酸アルミニウム水溶液500gの代わりに0.9%硝酸ガリウム水溶液500gを用いたことを除き実施例1と同様にして、ガリウムが添加されたMgO触媒を得た。この触媒中のGaの量は、6重量%であった。

この触媒5gを用い、EO量を93g、反応時間を1.5時間としたことを除き、実施例1と同様にして反応を行なった。

こうして得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数及び未反応アルコールの量を、実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ3.3、及び3.8重量%であった。また、エトキシレートのEO付加モル分布は、第3図の曲線Eに示すように、非常に狭いことがわかる。

#### 実施例4

1%硝酸アルミニウム水溶液500gの代わりに0.5%硝酸マンガン水溶液500gを用いたことを除き実施例1と同様にして、マンガンが添加されたMgO触媒を得た。この触媒中のMnの量は、3重量%であった。

を窒素で置換した後、攪拌しながら減圧で130℃まで昇温して脱水した後、更に180℃まで昇温し、圧力を3atmに維持しつつ、EO260gを導入し、約2.0時間反応させた。

このようにして得られたエトキシレートのEO平均付加モル数は、2.9、未反応のアルコールは14重量%、ポリエチレングリコールは1重量%であった。このエトキシレートのEO付加モル分布を求めたところ、第1図の曲線Bに示す結果を得た。

曲線Aと曲線Bの比較から明らかなように、従来の触媒を用いて得たエトキシレートは、本発明の触媒を用いて得たエトキシレートに比べ、非常に広いEO付加モル数分布を示すことがわかる。

#### 比較例3

EOの量を440gとし、反応時間を1.5時間としたことを除き、比較例2と同様にして反応を行なった。

得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数及び未反応アルコールの量を、実施例1と同様

にして測定したところ、それぞれ5.0、及び6重量%であった。また、エトキシレートのEO付加モル分布は、第2図の曲線Dに示すように、本発明の触媒を用いて得たエトキシレート(曲線C)に比べ、非常に広いことがわかる。

#### 実施例5

オートクレーブ中に9-ヒドロキシメチルステアリン酸メチル140g及び実施例1で得た触媒5.5gを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら1mmHg以下に減圧し、80℃まで昇温して1時間脱水した。温度を120℃、圧力を3~5atmに維持しつつ、EO95gを導入し、約6時間反応させた。このようにして得られたエトキシレートのEO平均付加モル数は5.0であった。

#### 実施例6

純水1250g中に、硝酸マグネシウム(6水塩)318gと硝酸アルミニウム(9水塩)21.5gを加え、混合して得た水溶液に、28%アンモニア水を250mlを添加して共沈させ

菱油化社製)512gと実施例6で得た触媒10gを仕込み、実施例6と同様の方法及び条件でEO349gを導入して、約2時間エトキシル化反応を行なった。得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数は3.0であった。

#### 実施例9

オートクレーブ中にDOBANOL-13(三菱油化社製)496gと実施例6で得た触媒20gを仕込み、実施例6と同様の方法及び条件でEO1941gを導入して、約5.5時間エトキシル化反応を行なった。得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数は17.2であった。

#### 実施例10

純水500g中に、硝酸マグネシウム(6水塩)318gと硝酸アルミニウム(9水塩)21.5gを加え、混合して得た水溶液に、28%アンモニア水を500mlを添加して共沈させた。次いで沈澱物を濾過及び水洗した後、110℃で乾燥し、20~150メッシュの粒徑にふるい分けした。このようにして得た粉末を窒素気流中で徐々

た。次いで沈澱物を濾過及び水洗した後、110℃で乾燥し、20~50メッシュの粒徑にふるい分けした。このようにして得た粉末を窒素気流中で徐々に昇温し、600℃で2時間加熱処理を行なって、触媒を得た。

この触媒を用い、反応温度を140℃としたことを除き、実施例1と同様にしてエトキシル化反応を行なったところ、得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数は3.0であった。未反応アルコールの含有量、EOの付加モル分布は実施例1と同様であった。

#### 実施例7

実施例6で得た触媒7.4gを用い、ラウリルアルコールの量を369gとし、EOの量を1039gとし、反応時間を約3.5時間としたことを除き、実施例1と同様にしてエトキシル化反応を行なった。得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数は11.9であった。

#### 実施例8

オートクレーブ中にDOBANOL-23(三

に昇温し、600℃で2時間加熱処理を行なって、触媒を得た。

この触媒1.5gを用い、反応温度を140℃としたことを除き、実施例1と同様にしてエトキシル化反応を行なったところ、得られたエトキシレートのEOの平均付加モル数は3.0であった。未反応アルコールの含有量、EOの付加モル分布は実施例1と同様であった。

#### 実施例11

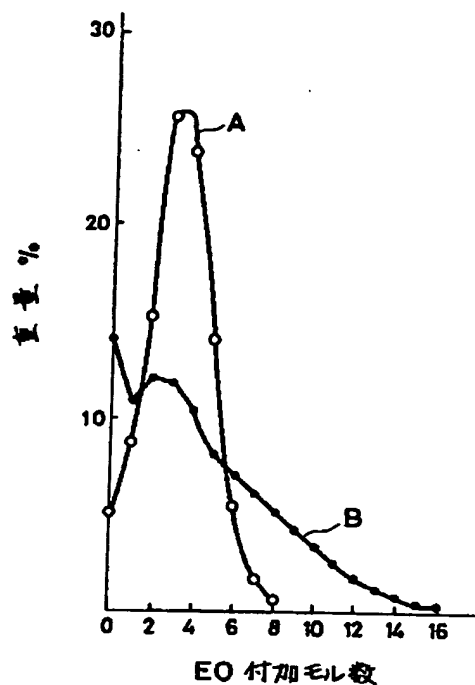
$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ なる化学組成のハイドロタルサイト100gを、0.1Torrの減圧下、徐々に600℃まで昇温し、2時間加熱処理して、55gの触媒粉末を得た。

この触媒1.5gを用い、反応温度を180℃としたことを除き、実施例1と同様にしてエトキシル化反応を行なった。得られた生成物中のエトキシレートのEOの平均付加モル数は3.0であった。未反応アルコールの含有量、EOの付加モル分布は実施例1と同様であった。

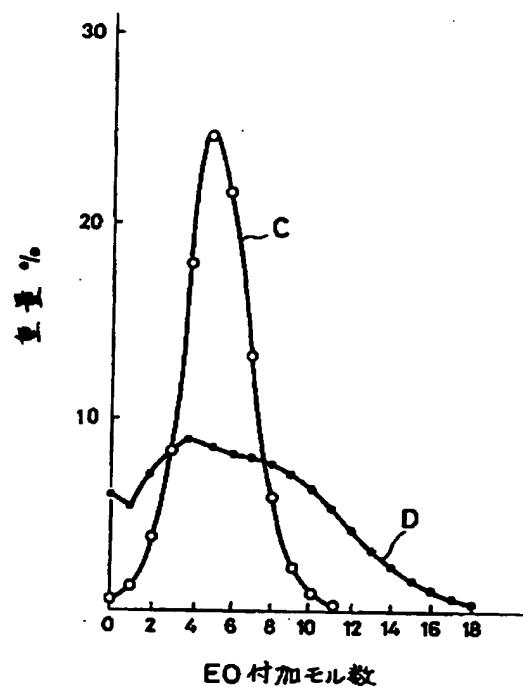
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例に係る触媒を用いて得たエトキシレートのEOの付加モル分布を、従来の触媒を用いて得たエトキシレートのEOの付加モル分布と比較して示す図、第2図は、本発明の他の実施例に係る触媒を用いて得たエトキシレートのEOの付加モル分布を、従来の触媒を用いて得たエトキシレートのEOの付加モル分布と比較して示す図、および第3図は、本発明のさらに他の実施例に係る触媒を用いて得たエトキシレートのEOの付加モル分布を示す図である。

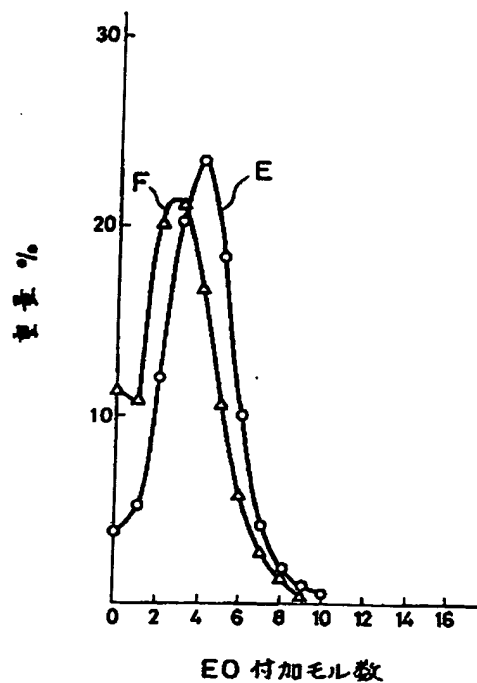
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図



第2図



第3図